Über
2,5-Dijodtoluol, 3,5-Dijodbenzoesäure und Derivate des 2,5-Dijodnitrobenzols mit mehrwertigem Jod.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau
von

Peter Kolb
aus Mannheim-Neckarau.

ACAD LAUR BAT BIBL.

Jena
Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn
1910.

Prodekan:
Geh. Rat Prof. Dr. **Lüroth.**

Referent:
Prof. Dr. **Gattermann.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

I.

2-5-Dijodtoluol und Derivate desselben.

Jod-2-amido-1-methylbenzol[1]), aus Jod-2-acettoluid[2]) durch Verseifen mit alkoholischer Salzsäure erhalten, wird am vorteilhaftesten in etwa 20 prozent. Salzsäure unter Erwärmen gelöst, schnell abgekühlt und mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser (1 : 5) diazotiert. Die gut gekühlte Diazolösung versetzt man langsam und unter beständigem Rühren mit dem $1^1/_2$–2fachen der theoretischen Menge Jodkalium und läßt einige Zeit gut gekühlt stehen. Die abgeschiedene Diazoverbindung wird dann abfiltriert und mit Wasser langsam erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Hierauf unterwirft man das zuvor alkalisch gemachte Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation, wobei das Dijodtoluol als gelbes Öl übergeht, das beim Abkühlen zu einem Kristallkuchen erstarrt.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man es je nach der Konzentration und den Kristallisationsbedingungen entweder in farblosen Nadeln oder in Blättchen, die büschelförmig angeordnet sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 30°.

Verwendet man zum Diazotieren statt 20 prozent. Salzsäure 50 prozent. Schwefelsäure, so treten oftmals kleine Verpuffungen ein, sobald man die Diazolösung zu rasch mit Jodkalium versetzt oder nicht stark genug kühlt.

Das Abfiltrieren des Diazojodids hat den Zweck, die überschüssige Salzsäure zu entfernen, um den Zusatz von

---

1) u. 2) Heusner, B. 40. 4077.

Natronlauge, der nach vollendeter Reaktion zur Entfernung des Jods und zur Bindung etwa entstandener Phenole nötig ist, zu beschränken.

Die Bestimmung des Jodgehaltes des Dijodtoluols wurde anfangs nach Küster und Carius mit sehr schlechtem Erfolge ausgeführt. Es wurden 10—15 % Jod zu wenig gefunden. Dieser Mißerfolg erklärt sich dadurch, daß das Dijodtoluol selbst nach 5stündigem Erhitzen im Rohr auf 300° nur unvollständig zersetzt wird. Erst nachdem das Erhitzen noch weitere 9 Stunden bei 300—320° fortgesetzt wurde, konnten brauchbare Resultate erzielt werden.

Jodbestimmung nach Carius:
0,1959 g Subst.:
0,2677 g AgJ: 0,1447 g J.
$C_7H_6J_2$ (Mol.-Gew. = 343,99).

Ber.:	Gef.:
73,82 % J.	73,87 % J.

Stellungsnachweis für das mittelst Chlorjod eingeführte Jodatom.

Um die Stellung des mittelst Chlorjod eingeführten Jodatoms zu ermitteln, wurde versucht, das Dijodtoluol in die entsprechende Dijodbenzoesäure überzuführen. Diese Säure sollte dann in Dijodbenzol verwandelt werden. Da die drei möglichen Dijodbenzole bekannt sind, wäre hiermit der Stellungsnachweis geliefert.

Als Oxydationsmittel wurden benutzt:

1. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 bei 100—110°, bei 130° und 140—145°,
   Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 am Rückflußkühler,
   Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1 bei 180° und rauchende Salpetersäure.
2. Kaliumpermanganat in neutraler, alkalischer und saurer Lösung in der Kälte und bei 90—100°.

3. Kaliumpermanganat und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,175 im Rohr bei 90—100° 30 Std. und bei 170° 6 Std.

Alle vorstehenden Oxydationsversuche lieferten negative Resultate. Entweder war fast gar keine Einwirkung zu konstatieren (eine bei 172° schmelzende Säure wurde in so geringer Ausbeute erhalten, daß sie nicht genauer studiert werden konnte) oder es wurde sehr viel Jod ausgeschieden. Aus diesem Grunde wurde versucht, den Stellungsnachweis auf indirektem Wege zu erbringen.

Es wurde zu diesem Zwecke o-Acettoluid mit einem Gemisch von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 (3 Teile) und Eisessig (1 Teil) unter guter Kühlung nitriert[1]). Die Temperatur darf dabei nicht über 8° steigen. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen und gießt es dann in viel Wasser. Der entstehende Niederschlag besteht aus folgenden beiden isomeren Verbindungen:

1-2-3-Nitroacettoluid und

1-2-5- „ .

Zu ihrer Trennung sind 2 Methoden bekannt:

1. Verseifen beider Verbindungen mit konz. Salzsäure[2]) und Trennung der entstandenen Amine mittelst Wasserdampfdestillation. Die 1-2-5-Verbindung bleibt dabei zurück.

2. Behandlung der Nitroacettoluide mit alkohol. Kalilauge[3]) — wobei nur die 1-2-5-Verbindung verseift wird — und mechanische Trennung der entstandenen Produkte durch Aussieben.

Die erste Methode hat den Nachteil, daß sie lange Zeit beansprucht, während bei der zweiten Methode die mechanische Trennung sehr umständlich und auch unvollständig ist.

---

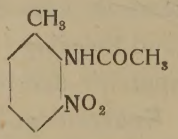
1) Lellmann und Würthner, A. 228, 240.
2) Reverdin und Crepieux, B. 33, 2498.
3) A. 228. 240.

Ich schlug daher einen andern Weg ein, um rascher zum Ziele zu gelangen. Da aller Wahrscheinlichkeit nach das Jod beim Jodieren mit Chlorjod in die p-Stellung zur Acetaminogruppe des o-Acettoluids tritt, so kam bei meiner Arbeit nur das 1-2-5-Aminonitrotoluol in Betracht.

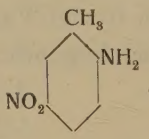
Das Gemisch der isomeren Nitroacettoluide wurde deshalb durch Kochen mit alkohol. Kalilauge teilweise verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag nach einigem Stehen abfiltriert.

Er enthält:

1-2-3-Nitroacettoluid,



und 1-2-5-Nitrotoluidin,

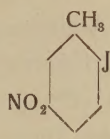


Zur Trennung beider Stoffe wird das Gemisch mit überschüssiger 20prozent. Salzsäure kurz aufgekocht, schnell wieder abgekühlt und mit Natriumnitrit diazotiert. Das aus 1-2-5-Nitrotoluidin entstehende Diazosalz geht in Lösung und wird vom unveränderten 1-2-3-Nitroacettoluid abfiltriert.

Das Filtrat wird daraufhin unter Kühlung allmählich mit Jodkalium umgesetzt. Das Ende der Reaktion kann man daran erkennen, daß eine abfiltrierte Probe der Diazolösung mit Jodkalium keinen Niederschlag mehr gibt. Zur vollständigen Umsetzung fügt man dann noch einen Überschuß an Jodkalium zu.

Man läßt nun über Nacht stehen, filtriert ab und erwärmt den Niederschlag in einem geräumigen Kolben langsam mit Wasser bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Hierauf wird alkalisch gemacht und das

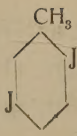
Gemisch der Dampfdestillation unterworfen. Das übergehende Nitrojodtoluol[1]) zeigt, abfiltriert und getrocknet, den Schmelzpunkt 102,5° (Angegeb. 103°).

Reduktion des Nitrojodtoluols, 

Die Reduktion wurde zunächst versucht mit Zinn und Salzsäure, mit Zinnchlorür und Salzsäure und mit Eisensulfat und Ammoniak. Da aber alle diese Versuche keine befriedigenden Resultate lieferten, so wurde zur Reduktion mit Eisen und etwas Eisessig geschritten.

Nitrojodtoluol wird mit der 3—5fachen Menge Eisenpulver und etwas Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit einigen Tropfen Eisessig versetzt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Masse von selbst. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch auf mäßig geheiztem Wasserbade unter stetem Umrühren erwärmt. Ist die Reaktion beendet, so spült man das Ganze in einen Kolben, macht mit Soda oder Ammoniak neutral und treibt die Base mit Wasserdampf über. Das Destillat ist milchig trübe, klärt sich jedoch nach einigem Stehen, besonders leicht in der Kälte. Das sich ausscheidende 2-Jod-5-aminotoluol schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren bei 39,5—40°. Aus Alkohol wird die Base in breiten, farblosen Blättern erhalten, die sich am Licht (im Gegensatz zu dem von Heusner dargestellten 5-Jod-2-aminotoluol) sehr schnell dunkel färben. Etwas besser hält sich die Base, wenn sie unter Wasser aufbewahrt wird. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind bedeutend beständiger und können ohne Veränderung wochenlang aufbewahrt werden.

1) Reverdin, B. 30, 3001.

2-5-Dijodtoluol, 

, aus 5-Amino-2-jodtoluol.

5-Amino-2-jodtoluol wird mit 20prozent. Salzsäure fein verrieben und unter Kühlung mit Natriumnitrit diazotiert. Darauf versetzt man das Reaktionsgemisch langsam mit überschüssiger Jodkaliumlösung und läßt einige Zeit stehen. Nach dem Abfiltrieren wird das feste Diazojodid mit Wasser erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist, dann in einem Kolben alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene 2-5-Dijodtoluol wird, aus verdünntem Alkohol oder besser noch aus Ligroïn umkristallisiert, in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 30°.

Bei Anwendung von Ligroïn als Lösungsmittel erhält man stets wohl ausgebildete Nadeln, die jedoch öfters etwas gelblich gefärbt erscheinen. Aus verdünntem Alkohol dagegen scheidet sich das Dijodtoluol häufig als Öl ab.

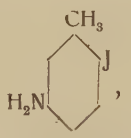
Das aus 2-Jod-5-aminotoluol erhaltene 2-5-Dijodtoluol stimmt mit dem aus Jod-2-aminotoluol erhaltenen vollständig überein. Beide können aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln oder in Blättchen, aus Ligroïn in schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten werden. Beide zeigen ganz genau denselben Schmelzpunkt. Mischt man beide innigst miteinander und nimmt nun von dem Gemisch einen Schmelzpunkt, so findet man ebenfalls wieder 30°.

Hieraus folgt, daß die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Dijodtoluole mit einander identisch sind.

Es ist somit der Nachweis erbracht, daß das mittelst Chlorjod in das o-Acettoluid eingeführte Jodatom sich in der Stellung 5 befindet.

Das 2,5-Dijodtoluol ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Beim Umkristalli-

sieren, hauptsächlich bei Anwendung von verdünntem Alkohol, zeigt es das Bestreben, als Öl auszufallen. Es muß daher möglichst viel Lösungsmittel genommen werden, wenn man gut ausgebildete Kristalle erhalten will. Auch ist es vorteilhaft, beim Erwärmen die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen, da sonst leicht Verharzung eintritt, wodurch die Abscheidung als Öl gefördert wird.

5-Amino-2-jodtoluol, 

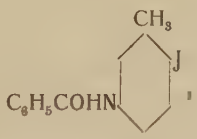
wird, wie schon angegeben, durch Reduktion von 5-Nitro-2-jodtoluol erhalten. Einige Eigenschaften dieser Verbindung sind schon im Vorhergehenden beschrieben.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Daten:

0,2406 g Subst.: 13 ccm N (b = 737 mm; t = 20°).
C_7H_8NJ (Mol.-Gew. = 233,07).

Ber.:	Gef.:
6,01 % N.	5,96 % N.

Zur weiteren Charakterisierung der Base wurde noch ihr Benzoyl- und Acetylderivat hergestellt.

5-Benzoylamino-2-jodtoluol, 

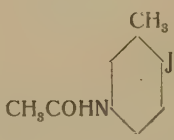
wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aminojodtoluol in Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Kurze Zeit nach Vereinigung dieser Agentien tritt Erwärmung ein, sodass schließlich die ganze Flüssigkeit ins Sieden kommt. Man erwärmt nun noch einige Zeit und entfernt dann das überschüssige Benzoylchlorid durch Behandeln mit Natronlauge.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bildet das erhaltene Benzoylamidojodtoluol farblose, glänzende Nadeln, die bei 119° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:
0,226 g Subst.: 8,95 ccm N (b = 743 mm; t = 23°).
$C_{14}H_{12}ONJ$ (Mol.-Gew. = 337,10).

Ber.:	Gef.:
4,16 % N.	4,34 % N.

5-Acetylamido-2-jodtoluol,



Zur Darstellung dieser Verbindung wird 2-Jod-5-amidotoluol mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. — Verwendet man Acetylchlorid zur Acylierung, so setzt man vorteilhaft calc. Soda oder besser ein Gemisch von Soda und Pottasche hinzu, zur Bindung der entstehenden Salzsäure.

Nach Beendigung der Reaktion gießt man das Reaktionsgemisch unter stetem Umrühren in viel Wasser; nach einigem Stehen filtriert man dann das ausgeschiedene Jodacettoluid ab und kristallisiert es aus verdünntem Alkohol um. So behandelt, bildet das Acettoluid farblose Nadeln, die bei 148° schmelzen. Aus Methylalkohol erhält man das Jodacettoluid in scharf ausgebildeten Prismen.

Stickstoffbestimmung:
0,1869 g Subst.: 9,2 ccm N (b = 740 mm; t = 25°).
$C_9H_{10}ONJ$ (Mol.-Gew. 275,09).

Ber.:	Gef.:
5,10 % N.	5,32 % N.

Jodidchloride, Jodoso-, Jodo- und Jodinium-Verbindungen des 2-5-Dijodtoluols.

1. Jodidchloride.

Leitet man einen mäßigen Strom trockenen Chlors in eine Lösung von Dijodtoluol in Petrolaether, so erhält man Jodidchloride von wechselnder Zusammensetzung, wie sich aus dem Zersetzungspunkt und dem Gehalt an Chlor ergibt. Es wurden 18,45—21—24 % Cl gefunden.

Aus Eisessig erhält man Chloride mit 20—22 % Chlor.

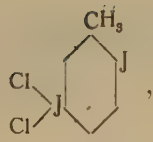
Bessere Resultate wurden mit Chloroform erzielt; es wurden 25,37—26,42—26,56—26,7—26,98 % Cl gefunden.

Beim Aufbewahren sinkt der Chlorgehalt sowie der Zersetzungspunkt dieser Chloride sehr rasch. So wurde nach dem Trocknen des Tetrachlorids ein Zersetzungspunkt von 137° gefunden; nach $^1/_4$ Stunde lag derselbe bei 134° und nach 1 Stunde bei $128^1/_2$°. Läßt man die Substanz noch länger liegen, so fällt der Zersetzungspunkt nicht mehr mit der bisherigen Geschwindigkeit; denn nach einer Nacht lag er bei 126°.

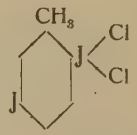
Mit sinkendem Zersetzungspunkt sinkt auch der Gehalt an Chlor: ein Chlorid, das am Abend 26,7 % Cl ergab, enthielt am nächsten Morgen nur noch 23,3 % Cl. Hieraus ist zu ersehen, daß es sehr schwer ist, ein Chlorid von dem der Theorie entsprechenden Chlorgehalt von 29,19 % zu erhalten.

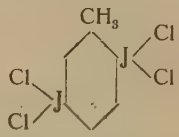
Aus Pyridin wurde ein Jodidchlorid mit 26,95 % Chlor isoliert.

Da Dijodtoluol zwei der Stellung nach verschiedene Jodatome besitzt, so stellen die erhaltenen Chloride Gemische der theoretisch möglichen Jodidchloride dar, nämlich des

2-Jodtolyl-5-jodidchlorids 

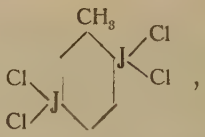
,

des 5-Jodtolyl-2-jodidchlorids 

und des 2,5-Toluylendijodidchlorids, 

.

Es handelt sich nun darum, die einzelnen Komponenten der Gemische rein darzustellen.

2,5-Toluylendijodidchlorid, 

,

wird erhalten, indem man in eine Lösung von Dijodtoluol in der 10—15fachen Menge Chloroform Chlor einleitet. Die Lösung wird nicht gekühlt; es ist sogar besser etwas zu erwärmen; die Temperatur darf aber nicht über 35° steigen. Nach längerem Einleiten von Chlor scheidet sich das Tetrachlorid als gelber kristallinischer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Ligroïn ausgewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet wird.

Analyse:

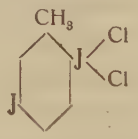
0,09 g Subst.:
6,85 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_6J_2Cl_4$ (Mol.-Gew. 485,80).

Ber.:	Gef.:
29,19 % Cl.	26,98 % Cl.

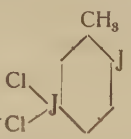
Es wurden somit 2,21 % Cl zu wenig gefunden. Da nach allen bisher angewandten Darstellungsmethoden keine besseren Resultate erzielt werden konnten, so mußten die Versuche in dieser Richtung eingestellt werden.

Jodtolyljodidchloride

können zwei entstehen:



und



.

Es ist klar, daß diese Chloride als Vorprodukte zum Tetrachlorid aufgefaßt werden müssen. Um sie zu erhalten sind deshalb gewisse Bedingungen genau einzuhalten, damit die Chlorierung nicht zu weit fortschreitet.

Wie schon angegeben, wurden aus Petrolaetherlösungen Jodidchloride erhalten, die 18,45 bis 23,5 % Cl enthielten. Um bessere Resultate zu erzielen, wurden die Versuchsbedingungen wie folgt geändert:

1 Teil Ligroïn wird in einer Kältemischung mit Chlor gesättigt und hierauf in die gleiche Menge nicht zu konzentrierte, ebenfalls in einer Kältemischung befindliche Ligroïnlösung des Dijodtoluols gegossen. Das sich abscheidende Chlorid wird abfiltriert, mit Ligroin ausgewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet.

1. Die sofort abgeschiedenen Chloride zeigten folgenden Gehalt an Chlor:

16,64 %, 17,37 % und 17,49 % Cl;

der Theorie entsprechen 17,09 % Cl.

2. Aus dem Filtrat schied sich nach einigem Stehen eine größere Menge Substanz ab, die ausgewaschen und getrocknet, 22,16 % Cl ergab. Durch das längere Stehen hatte sich also schon etwas Tetrachlorid gebildet. Waren nach dieser Methode die Analysenresultate zufriedenstellend, so waren doch die Ausbeuten an Dichlorid äußerst gering. Weit bessere Ausbeuten wurden durch Versuche mit Chloroform und Ligroïn erhalten.

Je 1 g Dijodtoluol wird in 10 g Chloroform gelöst und in der Kälte bis zur intensiven Gelbfärbung chloriert;

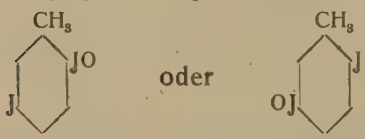
hierauf wird mit viel Ligroïn verdünnt. Es entsteht alsdann zunächst eine gelblich-weiße Trübung, aus der sich nach einiger Zeit gelbe Nadeln ausscheiden, die mit Ligroïn ausgewaschen werden. Nach dieser Methode sind die Ausbeuten bedeutend höher und auch die Analysenresultate noch besser. Die erhaltenen Jodidchloride lieferten

16,71 % und 17,14 % Cl.

Der Zersetzungspunkt dieses reineren Produkts lag bei 121°.

2. Jodosoverbindungen.

p-Jodosojodtoluol,



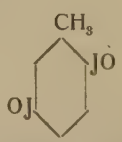
Zur Umwandlung in Jodosoverbindungen wurden die Dichloride bis zur Entfärbung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann abfiltriert und getrocknet. Das entstandene Jodosojodtoluol wird hierauf zur Entfernung etwa zurückgebildeten Dijodtoluols mehrfach mit alkoholfreiem Äther ausgezogen. Das so erhaltene Produkt stellt ein farbloses bis gelblich-weißes Pulver dar, das den charakteristischen Jodosogeruch zeigt. Es verpufft bei 192°.

Analyse des Jodjodosotuols:

0,264 g Subst.:
15,1 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_6J_2O$ (Mol.-Gew.: 359,99).

Ber.:	Gef.:
4,45 % O.	4,58 % O.

p-Dijodosotoluol,



Die aus Chloroform durch längeres Chlorieren erhaltenen Chloride wurden mit verdünnter Natronlauge um-

gesetzt und die entstandenen Oxyde mit alkoholfreiem Äther gereinigt. Die resultierenden Stoffe stellen ein fast weißes, kristallinisches Pulver dar, das starken Jodosogeruch besitzt.

Beim Analysieren wurden statt 8,51 % O nur 5,63 bis 5,88 % O erhalten.

Dies weist darauf hin, daß das verarbeitete Tetrachlorid noch sehr stark mit Dichlorid verunreinigt war. Gelingt es ein Lösungsmittel zu finden, das die Monojodidchloride so lange in Lösung hält, bis beide Jodatome des Dijodtoluols mit Chlor gesättigt sind, so werden auch reine Dijodosotoluole erhalten werden können.

Diesen Anforderungen genügt das Pyridin.

Dijodtoluol wird in überschüssigem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung solange chloriert, bis sich die Lösung zu trüben beginnt; oder besser, bis sich in dem Vorstoß, der als Einleitungsrohr dient, eine bräunliche Färbung bemerkbar macht. Sodann wird mit der Hälfte kalten Wassers versetzt und einige Stunden geschüttelt. Im Verlaufe des Schüttelns färbt sich die Lösung bräunlich, bis sich schließlich alles Dijodosotoluol als schwach gefärbter Niederschlag abgeschieden hat. Der Niederschlag wird abfiltriert, zur Entfernung des anhaftenden Pyridins gut mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Chloroform mehrere Male gut ausgezogen.

So behandelt, stellt das Dijodosotoluol ein farbloses kristallinisches Pulver dar, das in Äther, Ligroïn und Chloroform unlöslich ist. Im Röhrchen erhitzt, verpufft es ohne vorherige Veränderung bei 196°.

Im Prinzip ist die von Ortoluva vorgeschlagene Verwendung des Pyridins zur Darstellung von Jodosoverbindungen dasselbe, wie die von Willgerodt angegebene Methode mit verdünnten Alkalien, zur Umsetzung der Jodidchloride. In beiden Fällen läßt man zur Bindung

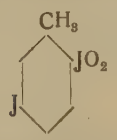
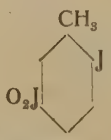
der entstehenden Salzsäure verdünnte Basen auf die Chloride einwirken. In vorliegendem Falle ist jedoch Pyridin, als vorzügliches Lösungsmittel für Jodidchloride, zur Darstellung von Jodosoderivaten geeigneter.

Analyse:

0,0824 g Subst.:
8,7 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_6J_2O_2$ (Mol.-Gew. 375,99).

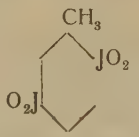
Ber.:	Gef.:
8,51 % O.	8,45 % O.

3. Jodoverbindungen.

p-Jodojodtoluol,  oder  .

Jodtolyljodidchlorid wird mit Natriumhypochlorit und Eisessig behandelt, bis die gelbe Farbe des Chlorids verschwunden ist; dann wird abfiltriert, getrocknet und mit Äther ausgezogen.

Die Analyse ergab jedoch zu hohe Werte: statt 8,51 % O wurden wiederholt etwas über 12 %, ja sogar 12,95 % O gefunden. Es war somit durch die unterchlorige Säure auch eine Oxydation des zweiten Jodatoms von statten gegangen, wodurch ein Gemisch von Mono- und Dijodotoluol entstanden war.

p-Dijodotoluol,  .

Diese Dijodoverbindung wird durch längeres Kochen des Tetrachlorids mit Natriumhypochlorit und Eisessig, weiter aber auch durch Chlorieren einer wässrigen Pyridinlösung des Dijodtoluols erhalten.

Man löst zu diesem Zwecke das Dijodtoluol in Pyridin auf, gibt einige ccm Wasser hinzu, beseitigt eine

etwa entstehende Trübung durch Zusatz von Pyridin und leitet langsam Chlor ein. Nach einiger Zeit scheidet sich das Dijodotoluol in so großer Menge ab, daß ein dicker Brei entsteht.

Man filtriert nun ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet den Rückstand. Nach dem Trocknen wird wiederholt mit heißem Chloroform ausgezogen.

Man erhält schließlich ein weißes, kristallinisches Pulver, das in Alkohol, Äther, Ligroïn, Chloroform, Benzol, Aceton und Pyridin unlöslich ist. Sehr schwer löslich ist es in heißem Wasser und in heißem Eisessig. Beim Erwärmen mit Wasser ist es sehr beständig; auch an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit haltbar.

Reines, trockenes Dijodotoluol ist aber gegen Stoß und Schlag sehr empfindlich und darum gefährlich. Hat es sich beim Trocknen zusammengeballt, so darf man es niemals trocken zerreiben, da sonst heftige Explosionen eintreten. Man pulverisiere es daher immer nur unter Wasserzusatz.

Beim Erhitzen explodiert es mit großer Heftigkeit unter starkem Knall. Sein Explosionspunkt liegt bei 204°.

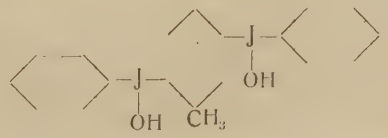
Analyse:

0,181 g Subst.:
34,7 ccm n/10 $Na_2S_2O_8$.
$C_7H_6J_2O_4$ (Mol.-Gew. 407,99),

Ber.:	Gef.:
15,69 % O.	15,34 % O.

4. Jodiniumverbindungen.

Diphenyl-toluylendijodiniumhydroxyd,

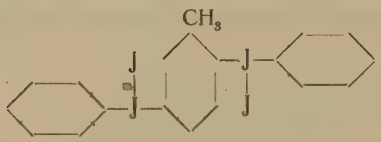


Die Base wurde nach dem Verfahren von V. Meyer und Hartmann hergestellt, da das Dijodidchlorid nicht analysenrein erhalten werden konnte und infolgedessen die Methode von Willgerodt nicht anwendbar war.

Jodobenzol und Dijodosotoluol werden in äquimolekularen Mengen gemischt und mit frischgefälltem Silberoxyd und Wasser fein verrieben. Alsdann wird das Ganze zur Beschleunigung der Umsetzung längere Zeit mit der Turbine gerührt. Nach vollendeter Reaktion wird abfiltriert. Die Base befindet sich alsdann im Filtrat. Versetzt man das Filtrat mit schwefliger Säure und Jodkalium, so fällt das Jodiniumjodid aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und mit feuchtem Silberoxyd verrührt. Die Bildung der Base kann man sowohl an dem auftretenden eigentümlichen Geruch, als auch an ihrer Wirkung auf rotes Lakmuspapier erkennen.

Die freie Base ist nur in wässriger Lösung einigermaßen beständig. Bei längerem Stehen, besonders am Licht, trübt sich die Lösung infolge eintretender Zersetzung.

Diphenyltoluylendijodiniumjodid,



Dieses Salz wird aus der Basenlösung durch Zusatz von Jodkalium als gelblicher, amorpher Niederschlag gewonnen; beim Umrühren ballt es sich zusammen und setzt sich so leichter ab. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Das Jodid kristallisiert in Form schwachgefärbter, seidenglänzender Nädelchen, die sich am Licht schon nach kurzer Zeit gelb färben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 159°.

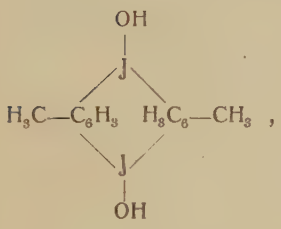
Die Analyse dieses Jodids wurde verschiedentlich ausgeführt, lieferte aber sowohl nach Carius als auch nach Dennstedt nie gute Resultate. Es ist sehr wohl möglich, daß der Fehler durch Zersetzungen, die beim Umkristallisieren eintreten, verursacht wird.

Halogenbestimmung nach Dennstedt:
0,0843 g Subst.:
0,0552 g Jod.
$C_{19}H_{16}J_4$ (Mol.-Gew.: 752).

Ber.:	Gef.:
67,54 % J.	65,48 % J.

Auch durch Einwirkung von Dijodosotoluol auf Dijodotoluol bei Gegenwart von feuchtem Silberoxyd wurde eine starke Base, nämlich

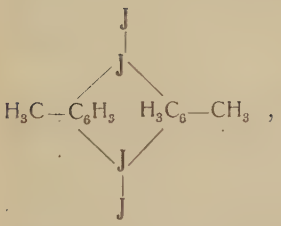
Ditoluylendijodiniumhydroxyd,



erhalten, die Lakmuspapier stark bläut.

Diese Base zersetzt sich ebenfalls nach längerem Stehen unter Trübung der Lösung.

Ditoluylendijodiniumjodid,



entsteht durch Einwirkung von Jodkalium auf die Lösung obiger Base, als schwach gelbgefärbter, flockiger Niederschlag.

Aus verdünntem Alkohol erhält man es in langen, fast farblosen, glänzenden Nadeln, die am Licht gelb werden. — Auch diese Verbindung lieferte schlechte Analysenresultate, weil sie nicht rein erhalten werden konnte.

II.

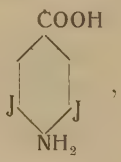
s-Dijodbenzoesäure und Derivate derselben.

Da alle Versuche, das 2,5-Dijodtoluol zur 2,5-Dijodbenzoesäure zu oxydieren, fehlschlugen, so wurde die s-Dijodbenzoesäure auf folgendem Wege dargestellt.

p-Nitrotoluol wird durch Kochen mit etwa $2^1/_2$ prozentiger Kaliumpermanganatlösung in p-Nitrobenzoesäure [1]) und dann weiter durch Zinn und Salzsäure in p-Amidobenzoesäure [2]) übergeführt.

In die stark verdünnte salzsaure Lösung der p-Amidobenzoesäure werden dann unter tüchtigem Rühren 2 Mol. Chlorjod dampfförmig eingeleitet [3]). Nach $1^1/_2$—2 stündigem Stehen hat sich aus der Lösung der größte Teil eines braungefärbten Niederschlags abgeschieden, der abfiltriert und mit schwefliger Säure entfärbt wird. Die entstandene

Dijod-p-amidobenzoesäure,



wird zur weiteren Reinigung mit Alkohol aufgekocht. Da sie in Alkohol unlöslich ist, kann sie auf diese Weise von beigemengten einfach jodierten Säuren gereinigt werden.

Eine andere Reinigung kann auf Grund der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der Dijod-p-amidobenzoesäure in gewöhnlicher Natronlauge erfolgen. Übergießt man nach dem Abfiltrieren das Natriumsalz der Säure mit

---

1) und 2) Michael und Norton, B. 10. 580.
3) Michael und Norton, Am. 1. 264.

Wasser, so geht es in Lösung; beim Ansäuren der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt die Säure wieder aus.

Die Trennung mit Alkohol ist jedoch der letzteren vorzuziehen.

Die auf angegebene Art gereinigte Säure schmilzt oberhalb 320°.

Um von obiger Säure zur s-Dijodbenzoesäure zu gelangen, muß die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt werden.

Es war nun fraglich, ob die Dijod-p-amidobenzoesäure, da sie mit Säuren keine Salze mehr bildet, überhaupt diazotiert werden konnte.

Da die Säure in Alkohol unlöslich ist, mußte versucht werden, sie in konz. Schwefelsäure zu diazotieren.

Zu diesem Zwecke wurde sie in konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung so lange mit Eisstückchen verdünnt, bis Ausscheidung eintrat und das Ausgeschiedene wieder durch Schwefelsäure in Lösung gebracht. Ist dies geschehen, so fügt man bei guter Kühlung unter stetem Umrühren allmählich etwas über die berechnete Menge fein gepulverten Natriumnitrits hinzu und rührt dann noch einige Stunden. Das Reaktionsgemisch wird darauf langsam auf gemahlenes Eis gegossen. Die neugebildete Diazosäure befindet sich in Lösung, während die unveränderte Dijod-p-amidobenzoesäure sich ausscheidet und abfiltriert wird.

Das Filtrat versetzt man mit überschüssigem Alkohol und erwärmt langsam auf dem Wasserbade. Vorteilhaft setzt man vor dem Erwärmen Kupfersulfatlösung zu, um die Umsetzung glatter zu gestalten. Die Diazoverbindung zersetzt sich beim Erwärmen unter lebhafter Stickstoffentwicklung, während gleichzeitig ein starker Aldehydgeruch bemerkbar wird.

Die entstandene Dijodbenzoesäure,

,

scheidet sich dabei in gelben Flocken ab, die abfiltriert und getrocknet werden.

Aus Alkohol, besser aus Methylalkohol, erhält man sie in Form gelb gefärbter Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 239° zeigen.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Eisessig und schwer löslich in Ligroïn und Chloroform.

Die Methode, in konz. Schwefelsäure mit festem Natriumnitrit zu diazotieren, hat den Nachteil, daß das Natriumnitrit sich nur langsam in konz. Schwefelsäure löst; infolgedessen dauert das Diazotieren ziemlich lange. Im vorliegenden Falle waren 6 g Dijod-p-amidobenzoesäure zur Anwendung gelangt; das Natriumnitrit wurde während der Dauer von 2 Stunden zugegeben. Trotzdem nun noch 7 Stunden gerührt wurde, hatte sich nur die Hälfte der Amidosäure umgesetzt.

Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde versucht, nach einer neuen Methode von O. N. Witt[1]) zu diazotieren, die hauptsächlich für schwer zu diazotierende Amine empfohlen wird. An Stelle von konz. Schwefelsäure wird hier hochkonzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 angewendet. Diese Säure besitzt nicht nur ein bedeutend größeres Lösungsvermögen als konz. Schwefelsäure, sie wird vielmehr auch noch als Diazotierungsmittel benutzt, dadurch, daß sie entsprechend reduziert wird. Diese Reduktion wird mit Kaliummetabisulfit, einem Kaliumpyro-

1) B. 42, 2957.

sulfit, ausgeführt. Die Reduktion der Salpetersäure erfolgt nach folgender Gleichung:

$$K_2S_2O_5 + 2HNO_3 = K_2S_2O_7 + 2HNO_2.$$

Auf 1 Mol. Amin ist demnach $^1/_2$ Mol. Pyrosulfit nötig.

Die Operation vollzieht sich folgendermaßen:

Die abgewogene Amidosäure wird mit der theoretischen Menge Sulfit zu einem feinen Pulver innig verrieben und dieses in kleinen Portionen in die gutgekühlte Salpetersäure eingetragen. Man rührt nun noch eine Stunde lang und gießt dann auf gemahlenes Eis. Verwendet man zuviel Eis, so entsteht dabei leicht das feste Diazosalz. — Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure.

O. N. Witt gibt an, daß in der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 die Diazoverbindungen selbst bis zu 70° beständig und bei gewöhnlicher Temperatur wochen- ja monatelang haltbar seien und daß außerdem keine, oder nur Spuren von Nitroverbindungen sich bildeten. Leider ist dies beim Diazotieren der Dijod-p-amidobenzoesäure nach dieser Methode nicht der Fall; denn die nach dem Diazotieren erhaltene Säure zeigte einen Stickstoffgehalt von 2,35 %.

Einer Säure der Formel $C_6H_3J(NO_2)(CO_2H)$ würden 4,78 % N entsprechen. Selbst bei Anwendung von Kältemischungen waren beträchtliche Mengen einer Nitroverbindung entstanden. Aus diesem Grunde ist O. N. Witts Methode zum Diazotieren der Dijodamidobenzoesäure unbrauchbar.

Sehr glatt gestaltet sich das Diazotieren mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure dagegen, wenn das Verfahren etwas geändert wird. Anstatt festen Natriumnitrits benutzt man eine etwa $7\,^1/_2$ % Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure.

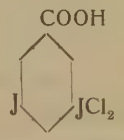
Die Dijod-p-amidobenzoesäure wird in konz. Schwefelsäure gelöst und unter Umrühren tropfenweise mit obiger

Natriumnitritlösung versetzt; man gibt etwa 5 % Nitrit mehr hinzu, als der Theorie entspricht. Hierauf läßt man noch einige Zeit stehen und gießt dann auf gemahlenes Eis. Die entstehende Lösung wird mit Kupfersulfat und überschüssigem Alkohol versetzt und langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben. Die Umsetzung nach dieser Methode ist vollständig und in kurzer Zeit beendet.

Jodbestimmung nach Carius:
0,2057 g Subst.:
0,2539 g AgJ: 0,1372 g J.
$C_7H_4O_2J_2$ (Mol.-Gew.: 373,97).

Ber.:	Gef.:
67,90 % J.	66,72 % J.

Monojodidchlorid der s-Dijodbenzoesäure,



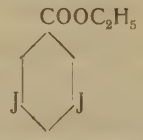
Zwecks Darstellung eines Jodidchlorides wurde die Säure in Eisessig gelöst und unter Kühlung Chlor in die Lösung eingeleitet; das gebildete Chlorid wird abfiltriert und getrocknet.

Die Analyse ergab 14,87 % Cl. Es war somit ein Monojodidchlorid entstanden, dem 15,94 % Chlor entsprechen.

Analyse: 0,267 g Subst.:
11,2 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_4O_2J_2Cl_2$ (Mol.-Gew.: 444,88).

Ber.:	Gef.:
15,94 % Cl_2.	14,87 % Cl_2.

Dijodbenzoesäureaethylester,



Der Aethylester wurde erhalten durch 4 stündiges Kochen der Dijodbensoesäure mit absolutem Alkohol unter

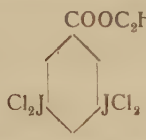
Zusatz von konz. Schwefelsäure; ebenso durch Kochen der Säure mit etwa 10 prozentiger alkoholischer Salzsäure. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in langen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 89° liegt.

Analyse:

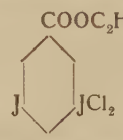
0,193 g Subst.:
0,1897 g CO_2; 0,0369 g H_2O.
$C_9H_8O_2J_2$ (Mol.-Gew.: 402,00).

Ber.:	Gef.:
26,87 % C.	26,81 % C.
2,01 % H.	2,14 % H.

Jodidchloride des s-Dijodbenzoesäureaethylesters,



und

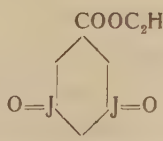


Der Ester wird in Chloroform gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und Chlor langsam eingeleitet. Das Jodidchlorid scheidet sich als gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Ligroïn ausgewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet wird.

Die Analyse ergab 21,64 % Chlor. Einem Dichlorid entsprechen 14,99 %, einem Tetrachlorid 26,08 % Cl.

Die erhaltene Substanz liegt mit ihrem Chlorgehalt in der Mitte zwischen dem Di- und dem Tetrachlorid. Sie dürfte also wohl ein Gemisch beider Jodidchloride darstellen, wie dies bei den Jodidchloriden des Dijodtoluols der Fall war.

s-Dijodosobenzoesäureaethylester,



Da reines Tetrachlorid nicht, oder nur sehr schwierig darzustellen ist, wurde versucht, den Jodosoester mit Hilfe von Pyridin herzustellen.

Dijodbenzoesäureaethylester wird in Pyridin gelöst und in die gut gekühlte Lösung solange Chlor eingeleitet, bis sich die Flüssigkeit an der Wand des Einleitungsrohres braun färbt. Man versetzt dann mit der Hälfte Eiswasser und gibt solange Pyridin zu, bis die entstandene Trübung wieder verschwindet. Hierauf schüttelt man etwa 2—3 Stunden auf der Schüttelmaschine. Der ausgeschiedene Jodosoester wird nun abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Nach dem Trocknen wird die fein verriebene Substanz mehrere Male mit Chloroform ausgezogen, um etwa zurückgebildetes Ausgangsmaterial zu entfernen. Der auf diese Weise gereinigte Jodosoester stellt ein fast farbloses Pulver dar, das bei 205° verpufft.

Der Ester ist unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroïn. Er besitzt kräftigen Jodoso-Geruch.

Analyse:

0,0657 g Subst.:
6,2 ccm n/10 $Na_2S_2O_8$.
$C_9H_8O_4J_2$ (Mol.-Gew.: 434,00).

Ber.:	Gef.:
7,37 % akt. O.	7,31 % akt. O.

s-Dijodbenzoesäuremethylester,

In die methylalkoholische Lösung der Dijodbenzoesäure leitet man solange Salzsäuregas ein, bis die Zunahme etwa 4 % beträgt und erhitzt darauf am Rückflußkühler etwa 2—3 Stunden. Man verdampft dann den überschüssigen Methylalkohol und fällt den Ester mit ungefähr fünfprozentiger Natronlauge aus. Die nicht in Reaktion getretene Säure geht dabei in Lösung und kann zurückgewonnen werden. Der Ester wird abfiltriert und aus ver-

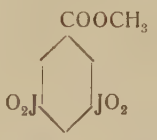
dünntem Alkohol umkristallisiert. Er bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Petroläther.

Analyse:

0,1791 g Subst.:
0,1640 g CO_2; 0,0288 g H_2O.
$C_8H_6O_2J_2$ (Mol.-Gew.: 387,99).

Ber.:	Gef.:
24,74 % C.	24,97 % C.
1,57 % H.	1,80 % H.

s-Dijodobenzoesäuremethylester,



Dieser Ester wurde nach der Methode von Ortolewa hergestellt.

Der Dijodbenzoesäuremethylester wird in überschüssigem Pyridin gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, bis Trübung eintritt, und diese mit Pyridin wieder beseitigt. Man leitet nun einen langsamen Chlorstrom hindurch, bis nach einiger Zeit der sich ausscheidende farblose Niederschlag nicht mehr zunimmt. Darauf filtriert man ab, trocknet und zieht mehrmals mit heißem Chloroform aus. Der gereinigte Dijodoester bildet ein weißes, kristallinisches Pulver. Im Röhrchen erhitzt, explodiert er bei 199,5° mit heftigem Knall. Der Dijodoester ist unlöslich in Eisessig, Chloroform und Ligroïn.

Analyse:

0,0557 g Subst.:
9,7 ccm N/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_8H_6O_6J_2$ (Mol.-Gew.: 451,99).

Ber.:	Gef.:
14,16 % akt. O.	13,93 % akt. O.

III.

2,5-Dijodnitrobenzol und Derivate desselben mit mehrwertigem Jod.

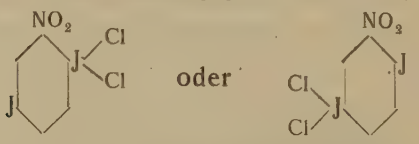
Dijodnitrobenzol wurde nach den Angaben von M. P. Prenaus[1]) dargestellt. o-Nitroanilin wird mittelst Chlorjod in 5-Jod-o-nitranilin, und dieses durch Diazotieren und Behandeln der Diazolösung mit Jodkalium in 2,5-Dijodnitrobenzol übergeführt.

Willgerodt und Ernst[2]) haben das symmetrische Dijodnitrobenzol dargestellt und auf seine Fähigkeit, Jodidchloride, Jodoso- und Jodo-Verbindungen zu bilden, untersucht. Sie fanden dabei, daß das symmetrische Dijodnitrobenzol wohl imstande ist ein Dichlorid, aber kein Tetrachlorid zu bilden. Dementsprechend konnten auch nur Monojodoso- und Monojodo-Verbindungen erhalten werden.

Wie der Versuch zeigt, wurde mit 2,5-Dijod-1-nitrobenzol zwar kein reines Tetrachlorid mit 27,44 % Cl erhalten; es ist jedoch klar, daß die entstandene Substanz mit 21,90 % Cl ein Gemisch von Dichlorid und Tetrachlorid vorstellt.

1. Jodidchloride.

Jodnitrophenyljodidchlorid,



In eine Lösung von Dijodnitrobenzol in viel Chloroform leitet man einige Zeit Chlor ein und versetzt dann mit dem gleichen Volumen Ligroïn; tritt alsdann noch keine Abscheidung des Chlorids ein, so leitet man weiter Chlor in mäßigem Strom ein, wobei man von Zeit zu Zeit etwas

1) C. r. 135, 178.
2) B. 34, 3406.

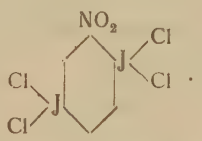
umrührt. Bald bemerkt man kleine Kristallblättchen in der Flüssigkeit, deren Menge immer größer wird, sodaß schließlich die Ausbeute über 70 % beträgt. Man filtriert nun die feste Verbindung ab, wäscht sie mit Ligroïn aus und trocknet sie auf Filtrierpapier. Das Chlorid besteht aus gelben, starkglänzenden Blättchen. Es ist sehr beständig, sodaß es wenig nach Chlor riecht. In Chloroform und Pyridin ist es leicht löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 106°.

Analyse:

0,1048 g Subst.:
4,7 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_6H_3O_2NJ_2Cl_2$ (Mol.-Gew.: 445,91).

Ber.:	Gef.:
15,90 % Cl.	15,90 % Cl.

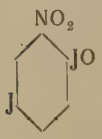
Nitrophenylen-p-dijodidchlorid,



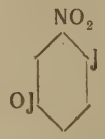
Leitet man in eine verdünnte Lösung von Dijodnitrobenzol in Chloroform nur einige Zeit Chlor ein, so fällt kein Chlorid aus, weil das Dichlorid in Chloroform löslich ist. Fährt man aber mit der Zufuhr von Chlor fort, so scheidet sich nach einigen Stunden das Tetrachlorid ab. Dasselbe wird abfiltriert, mit Ligroïn ausgewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet. Es stellt ein gelbes Pulver dar, das, im Gegensatz zu dem etwas dunkleren Dichlorid keine Kristalle erkennen läßt und stark nach Chlor riecht. Da die Substanz gut ausgewaschen wurde, kann der Chlorgeruch nur von starker Zersetzung herrühren. Statt 27,44 % Cl wurden deshalb nur 21,90 % Cl gefunden. Da auch bei allen früheren Tetrachloriden nie die theoretische Menge des Chlorgehalts erreicht wurde, so wurde von weiteren Versuchen mit Chloroform als Lösungsmittel Abstand genommen.

2. Jodosoverbindungen.

p-Jodosojodnitrobenzol,



oder



.

Das nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellte Dichlorid wurde mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat fein verrieben und unter öfterem Umrühren einen Tag der Einwirkung des Natriumbicarbonats ausgesetzt. Sodann wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die weitere Reinigung geschieht durch Ausziehen mit Chloroform.

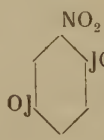
Man erhält so das Jodosojodnitrobenzol als ein gelbliches Pulver mit starkem Jodosogeruch. Es verpufft bei 101,5°.

Analyse:

0,1039 g Subst.:
5,3 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$
$C_6H_3O_3NJ_2$ (Mol.-Gew.: 391,00).

Ber.:	Gef.:
4.09 % akt. O.	4,08 % akt. O.

p-Dijodosonitrobenzol,



,

wird erhalten, indem man Dijodnitrobenzol in Pyridin löst und so lange Chlor einleitet, bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt. Man versetzt nun mit Wasser bis zur Hälfte des Pyridins, löst etwaige Fällung wieder mit Pyridin auf und schüttelt 3—4 Stunden mit der Schüttelmaschine.

Man tut gut daran, zu Anfang nicht zu viel Pyridin zu verwenden, weil man sonst zu viel Chlor in Lösung

bekommt, das nachher oxydierend wirken kann. In solchen Fällen findet man dann immer einen zu hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff.

Hat sich der größte Teil der Jodosoverbindung ausgeschieden, so filtriert man ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet auf Ton. Schließlich zieht man 2—3 mal mit Chloroform aus. — Dijodosonitrobenzol ist ein gelblichweißes Pulver mit starkem Jodosogeruch. Beim Erhitzen verpufft es ziemlich stark bei 137°.

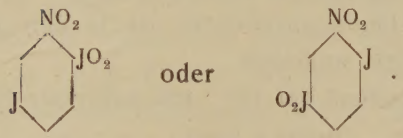
Analyse:

0,1095 g Subst.:
10,45 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_6H_3O_4NJ_2$ (Mol.-Gew.: 407,00).

Ber.:	Gef.:
7,86 % akt. O.	7,64 % akt. O.

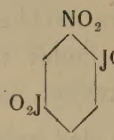
3. Jodoverbindungen.

p-Jodojodnitrobenzol,



Jodnitrophenyljodidchlorid wird mit Natriumbicarbonat und Wasser wie oben beschrieben in Jodosojodnitrobenzol verwandelt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich mehrere Stunden mit Wasser aufgekocht. Man filtriert dann ab, trocknet und zieht das vorher verriebene Jodojodnitrobenzol zweimal mit heißem Chloroform aus. Man erhält auf diese Weise einen gelblich gefärbten Rückstand, der bei 173° explodiert.

Die Ausbeuten waren jedoch stets so gering, daß die Substanz zur Analyse nicht ausreichte.

p-Dijodonitrobenzol, 

,

wird am besten durch Chlorieren einer mit Wasser verdünnten Pyridinlösung des Dijodnitrobenzols erhalten. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit Wasser gut aus und trocknet. Man darf diese Substanz nicht im Trockenschrank trocknen, bevor sie nicht weiter gereinigt ist, da sie sonst mitunter schon bei 90—95° explodiert. Man trocknet deshalb ebenfalls auf Ton. Zur Reinigung kocht man mehrmals mit Chloroform aus. Das gereinigte Dijodonitrobenzol ist ein gelblich-weißes Pulver, das nicht sehr beständig ist. Läßt man es am Lichte liegen, so färbt es sich rasch gelb bis braun.

Beim Arbeiten mit dieser Substanz ist große Vorsicht geboten. Beim Erhitzen explodiert sie noch heftiger als das Dijodotoluol. Zur Bestimmung des Explosionspunktes dürfen nur minimale Mengen benutzt werden, weil sonst der ganze Apparat zertrümmert wird.

Das p-Dijodonitrobenzol ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

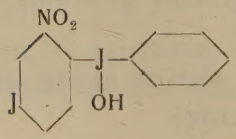
Es explodiert bei 146° mit äußerster Heftigkeit.

Analyse: 0,0649 g Subst.:
11,05 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_6H_3O_6NJ_2$ (Mol.-Gew.: 439,00).

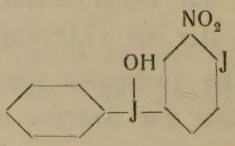
Ber.:	Gef.:
14,58 % akt. O.	13,62 % akt. O.

4. Jodiniumverbindungen.

Phenyl-jodnitrophenyl-jodiniumhydroxyd,



oder

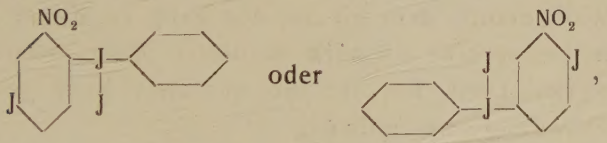


.

Jodnitrophenyljodidchlorid wird mit der äquimolekularen Menge Quecksilberdiphenyl fein verrieben, mit Wasser verdünnt und mittelst der Turbine tüchtig gerührt. Nach etwa 6—8 Stunden filtriert man ab und versetzt die Lösung des entstandenen Phenyljodnitrophenyljodiniumchlorids mit Jodkalium. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat filtriert man ab, wäscht mit Wasser aus und verrührt den Rückstand mit Silberoxyd und Wasser. Auf diese Weise erhält man das reine Phenyl-jodnitrophenyljodiniumhydroxyd in Lösung, die rotes Lakmuspapier bläut.

Um aus der Lösung der Base das Jodid auszuscheiden, wird sie mit Jodkalium versetzt.

Phenyljodnitrophenyljodiniumjodid,



fällt dabei in gelben Flocken aus, die sich beim Umrühren zusammenballen. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert mit verdünntem Alkohol um. Das Jodid scheidet sich in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Nadeln aus, die sich am Licht dunkler färben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Ausbeute war jedoch so gering, daß eine Analyse nicht gemacht werden konnte.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium Freiburg i. Br. (philosophische Abteilung) ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus für die mir stets gern gewährte liebenswürdige Unterstüzung.

Auch Herrn Prof. Dr. Gattermann bin ich für seine freundlichen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.